

議題6 プロジェクトの詳細説明

6-1 排出シナリオ文書(ESD)ベース の環境排出量推計手法の開発(公開)

平成21年7月30日(木)

独立行政法人 産業技術総合研究所 安全科学研究部門

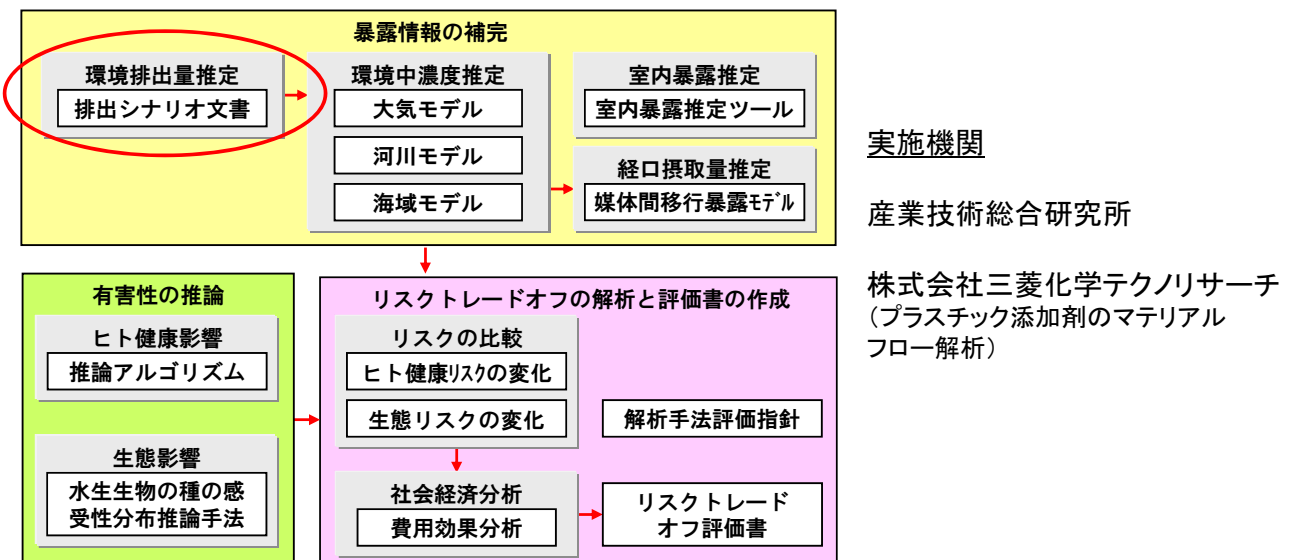
恒見 清孝

環境排出量推計手法の開発の位置付け

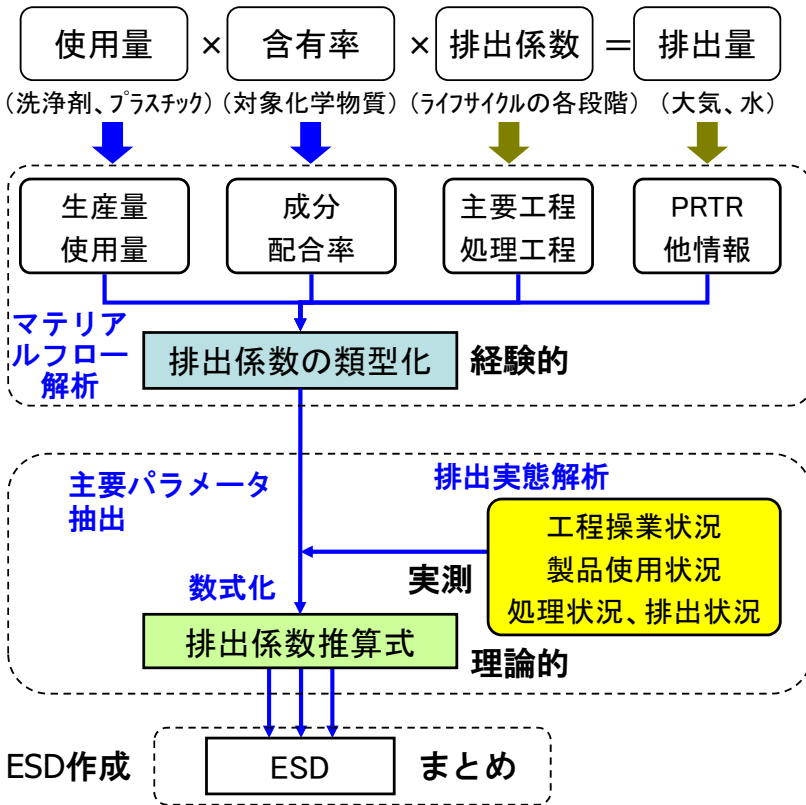
公開

リスクトレードオフ解析での位置付け

- ▶被代替物質と代替物質の暴露を評価するため、当該物質の環境媒体別の排出量データが必要。
- ▶本解析で得られた排出量データを、大気モデル、河川モデル、海域モデルに入力することで、環境中濃度推定が可能となる。



ESD作成の手順



① 排出係数の類型化

マテリアルフロー調査と排出実態調査により排出係数を類型化する。

② 排出係数推算法の構築

物性、製品特性、主要工程、装置、廃棄状況等を説明変数とする排出係数推算式を導出する。文献調査と濃度測定を実施し、説明変数の値を決定する。

③ ESDの作成

個別の排出係数推算式を排出シナリオ毎にESDとしてまとめ、公開する。その際に、OECD等で進められているESDに関連するプロジェクトも視野に入れ、国際的取り組みとの整合性に留意する。

1. 中間目標に対する達成状況

中間目標	研究開発成果(達成状況)	達成度
(全体として)		○
2つの用途群の化学物質を対象として、各用途群の化学物質のライフサイクルの段階ごとの排出寄与率を推定し、 排出への寄与が大きいライフサイクル段階を特定し、排出係数を工程、装置、使用状況の特性により分類する。	<p>[洗剤(工業用)]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・排出量推計の既往報告を調査し、排出寄与が大きいライフサイクル段階として使用段階を特定した。 ・5用途細目(塩素系、炭化水素系、ハロゲン系、水系、準水系)について、洗剤の使用量、排出係数、排出量を業種別に整理し、工程、装置、使用状況との関連付けを行った。 <p>[プラスチック添加剤]</p> <ul style="list-style-type: none"> ・5用途細目(可塑剤、難燃剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤)について排出量を調査し、排出寄与が大きいライフサイクル段階として成形加工段階と最終製品消費段階を特定した。 ・また、5用途細目について、製造から廃棄に至る段階のマテリアルフロー調査を実施し、5用途細目のプラスチック種類、用途ごとにマテリアルフロー解析を行うためのデータを整備した。平成21年度に解析を実行し、各ライフサイクル段階からの排出量推定を実行できるシステムを構築することで、中間目標を達成する見込みである。 	○

1. 中間目標に対する達成状況(つづき)

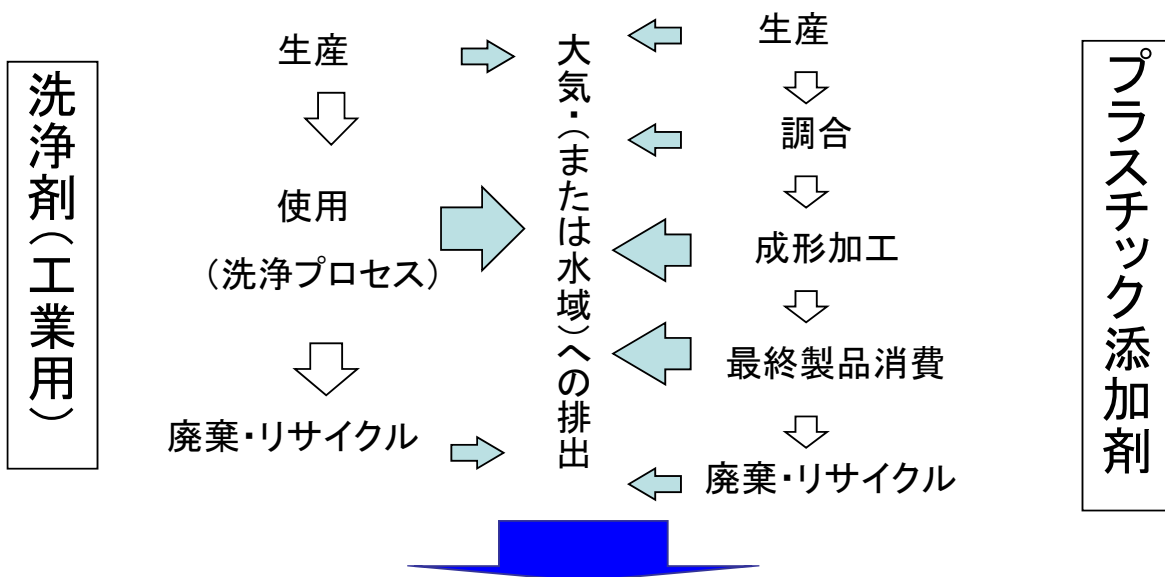
公開

中間目標	研究開発成果(達成状況)	達成度
さらに、ライフサイクルの各段階における 排出係数推算式を導出 する。	<ul style="list-style-type: none"> ・洗浄剤については、使用段階について3用途細目の洗浄工程特性を組み込んだ排出係数・排出量推定式の構築と、既存の排出係数による検証を行った。残る2用途細目についても同様に、平成21年度末までに完了予定であり中間目標を達成する見込みである。 ・プラスチック添加剤については、プラスチック製品からの可塑剤と難燃剤の放散量試験を実施済あるいは実行中であり、分子量、蒸気圧、温度を主要パラメータとする排出量推定式を平成21年度末までに導出できる見通しであることから、中間目標を達成する見込みである。 	○
工程、装置、使用状況ごとに導出された排出係数推算式を統合し、2つの用途群の化学物質に係る ESDを策定 する。	<ul style="list-style-type: none"> ・洗浄剤とプラスチック添加剤のESDについて、用途細目ごとに導出した排出係数推算式の統合を行っている。 ・平成21年度末には洗浄剤とプラスチック添加剤の用途群における物質代替に対応したESDを策定し、中間目標を達成する見込みである。 	○

2. 進捗状況と成果

公開

排出寄与が大きいライフサイクル段階について



使用段階(洗浄プロセス)から集中的に排出が行われるので使用段階に重点を置く

幅広いライフサイクル段階からそれぞれ排出があるので、排出寄与の大きい段階を特定する必要

2.1 洗浄剤(工業用)の環境排出量推計手法の開発

公開

対象化学物質の選定

対象用途: 電気・電子部品、プリント基板・表面実装部品、精密加工部品、自動車用部品、金属加工部品

対象業種: 鉄鋼、非鉄金属、金属製品、一般機械、電気機械、輸送用機械、精密機械(機械・金属系7業種)

洗浄剤種類	細分類	代表的な成分、物質例	可燃性	洗浄剤価格	リサイクル(再生)	乾燥性
塩素系	ジクロロメタン		不燃	比較的安価 (150~300円/kg)	蒸留再生可	良好
	トリクロロエチレン					
	テトラクロロエチレン					
炭化水素系	ノルマルパラフィン系	n-デカン	可燃	比較的安価 (200~300円/kg)	蒸留再生可	遅
	イソパラフィン系	イソドデカン				
	ナフテン系	n-ブチルシクロヘキサン				
	芳香族系	1,2,4-トリメチルベンゼン				
ハロゲン系	フッ素系	HCFC-225, HCFC-141b, HFC, HFE	不燃	高価 (700~1500円/kg)	蒸留再生可	良好
	臭素系	1-ブromoプロパン				
水系	アルカリ性	無機アルカリ(NaOH, KOH, ケイ酸ソーダ、ポリリン酸塩など)、有機アルカリ(アルカノールアミン、有機キレート剤など)、界面活性剤	不燃	比較的安価 (水希釈可) (80~150円/kg)	再生不可	遅
	中性	非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、キレート剤、水性溶剤				
	酸性	鉱酸(リン酸、希塩酸)、有機酸				
準水系	グリコールエーテル系	ジエチレングリコールモノアルキルエーテル	不燃 *1)	比較的高価 (1000~2000円/kg)	再生不可	遅
	NMP系	N-メチル-2-ピロリドン				

[出典: 工業用洗浄剤ハンドブック(産業洗浄協議会編)、MCTRによる製品カタログ・ホームページ情報調査、洗浄剤メーカー・ユーザー企業ヒアリング]

マクロフロー解析とマイクロフロー解析を補完的に用いた排出量推定式構築

公開

マクロフロー解析

➤ 既往の使用量・排出量データから各洗浄剤細目の排出係数を算出

マイクロフロー解析

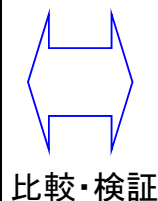
排出係数の比較による妥当性検証

➤ 洗浄事例データを用いて洗浄物、装置、運転状況、洗浄剤等をパラメータとする使用量・排出量推定式を導出。

➤ 各パラメータの代表値・変動幅を抽出

既往の使用量・排出量データによる排出係数

物質 \ 業種		排出係数
塩素系	ジクロロメタン	0.62~0.91
	トリクロロエチレン	0.47~0.85
炭化水素系	開放型装置	0.65
	密閉型装置	0.074
水系		0.03~0.1
ハロゲン系	フッ素系	0.84
	臭素系	0.75
準水系		0.004



排出係数

= 排出量 / 使用量

= f(洗浄物、洗浄剤、装置、運転状況)

洗浄プロセスのモデル化による数式の構築

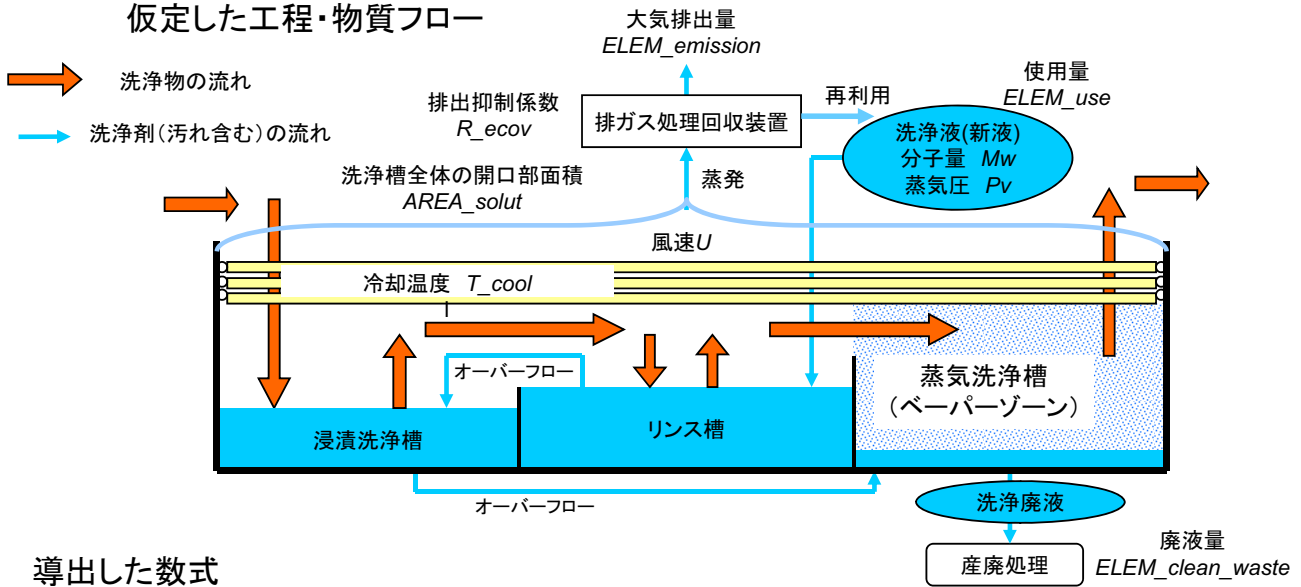
パラメータ代表値と変動幅の抽出

洗浄事例データ

排出量推定式構築(塩素系洗剤)

公開

仮定した工程・物質フロー



導出した数式

$$ELEM_emission = AREA \times Km \times \left\{ \frac{Mw \times Pv}{R_{gas} \times T_{cool}} \right\} \times (1 - R_{recov})$$

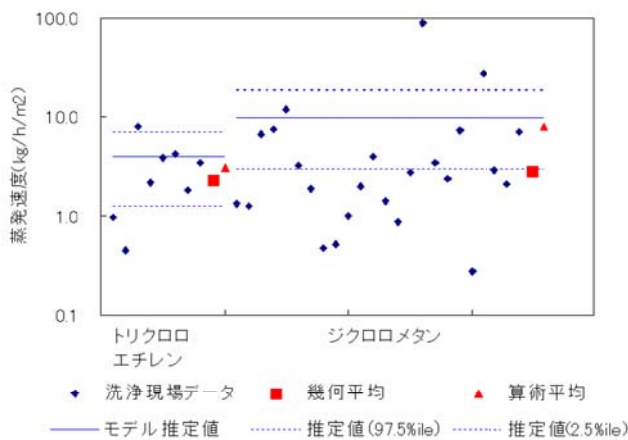
$Km = 0.0048 \times U^{7/9} \times Z^{-1/9} \times Sc^{-2/3}$

大気排出量を洗剤槽開口部面積、風速、蒸気圧の関数として表現

排出量推定式の検証(塩素系洗剤)

公開

蒸発速度モデル推定量と洗浄事例データとの比較

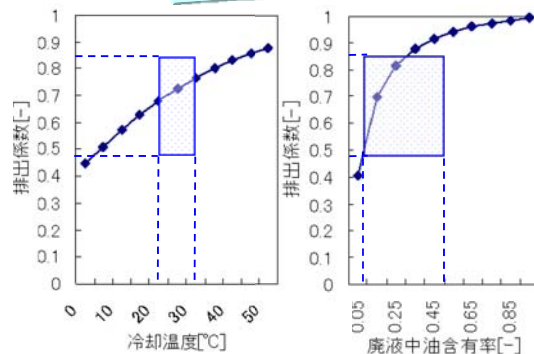


<計算条件> 冷却温度: 20~30℃(トリクロロエチレン)
5~15℃(ジクロロメタン)
風速: 0.1~1m/s(両物質)

洗浄事例データの変動幅が大きい
がモデル推定幅にほぼ入っている

排出係数と洗浄パラメータとの関係

経験データから求めた排出係数の幅と洗浄パラメータの取り得る幅との関係



(対象物質: トリクロロエチレン、標準的な値として冷却温度25℃、風速0.4m/s、廃液中油含有率0.17と設定)

- 経験データから求めた排出係数の幅とほぼ一致する。
- 排出係数は冷却温度、廃液中油含有率に強く影響される。

排出量推定式構築と検証(炭化水素系)

公開

開放型装置と密閉型(真空)装置とに分けて推定式構築

<開放型>

蒸発と持ち出しによって排出されると仮定

$$ELEM_emission = [AREA \times K_m \times \{(M_w \times Pv) / (R_gas \times T)\} + DRAG_{weight} \times OBJ_{speed} \times \rho \times R_{elem_solut}] \times (1 - R_{recov})$$

大気排出量 蒸発項は塩素系と同一 液持ち出し量 洗浄速度 比重 洗浄剤中対象成分含有率 排出抑制係数

<密閉型>

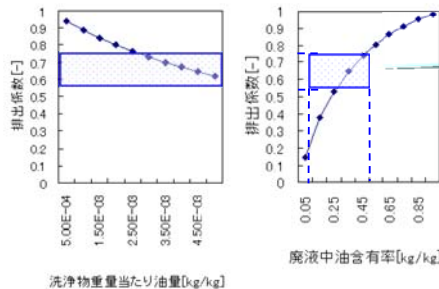
凝縮器での蒸気圧に比例すると仮定

$$ELEM_emission = SOLUT_gerenate \times R_{elem_solut} \times (P_v / P_{atom})$$

大気排出量 蒸気発生量 洗浄剤中対象成分含有率 対象成分の冷却温度での飽和蒸気圧 大気圧

検証

<開放型>



既往文献における排出係数の幅と洗浄パラメータのとりうる幅との関係

- ▶ 排出係数の既往文献値が再現可能であることが確認された。
- ▶ 排出係数は洗浄物付着油量、廃液中油含有率に強く影響される。

塩素系、炭化水素系洗浄剤等について排出量推定式を構築し妥当性を検証した

2.2 プラスチック添加剤の環境排出量推計手法の開発

公開

プラスチック添加剤の対象用途の選択とその理由

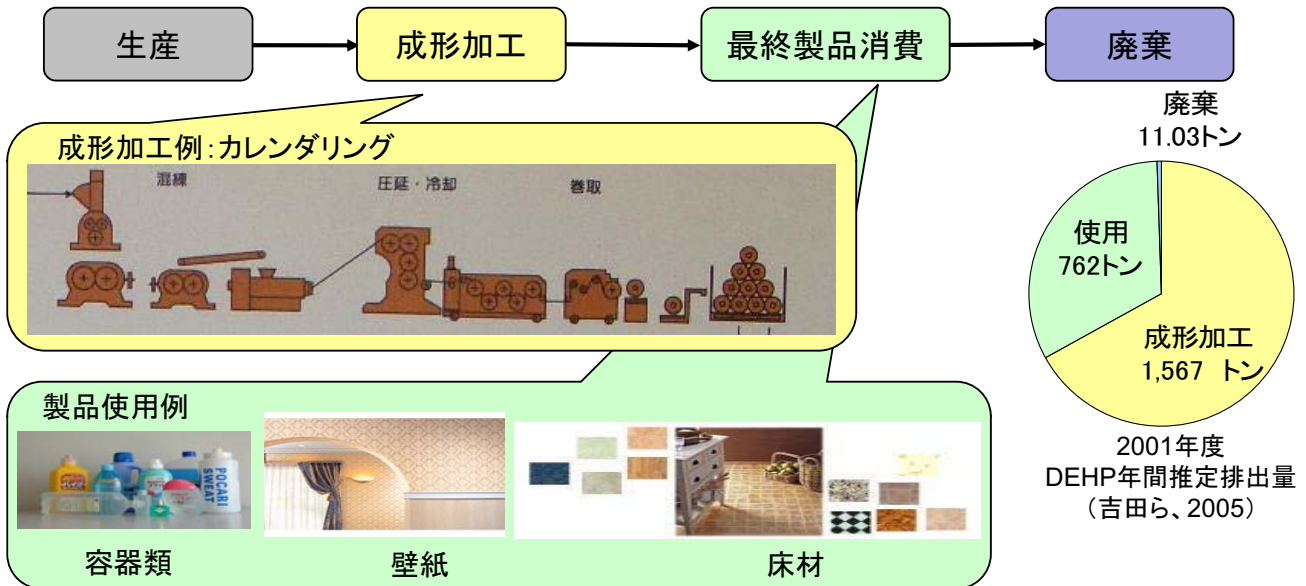
▶ 化管法、化審法の対象物質などが含まれ、物質代替が進行している5つの用途を対象とした。

用途	PRTR対象物質、監視化学物質	代替状況
可塑剤	<PRTR対象物質> <u>フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)</u> <第一種監視化学物質> 短鎖塩素化パラフィン	フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)からフタル酸ジイソニル(DINP)、フタル酸ジイソデシル(DIDP)などへ代替
難燃剤	<PRTR対象物質> <u>デカブロモジフェニルエーテル(DecaBDE)、リン酸トリ-n-ブチル、リン酸トリス(2-クロロエチル)</u> <第一種監視化学物質> 短鎖塩素化パラフィン <第二種監視化学物質> DecaBDE	decaBDEからテトラブロモビスフェノールA、エチレンビス(ペンタブロモフェニル)、 縮合リン酸エステル などへ代替
酸化防止剤	<PRTR対象物質> <u>ビスフェノール系(ビスフェノールA)</u> <第一種監視化学物質> 2,6-ジ-tert-ブチル-4-フェニルフェノール	ビスフェノールAからの代替
塩ビ安定剤	<PRTR対象物質> <u>亜鉛の水溶性化合物、鉛及びその化合物、有機スズ化合物、バリウム及びその水溶性化合物、カドミウム及びその化合物</u>	鉛系からスズ系へ代替
紫外線吸収剤	<PRTR対象物質> <u>ニッケル化合物</u> <第一種特定・監視化学物質> 2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,4-ジ-tert-ブチル-6-(5-クロロ-2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール、2-(2H-1,2,3-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-sec-ブチル-4-tert-ブチルフェノール	第一種特定化学物質からの代替

マテリアルフロー解析で排出寄与の高い段階を特定

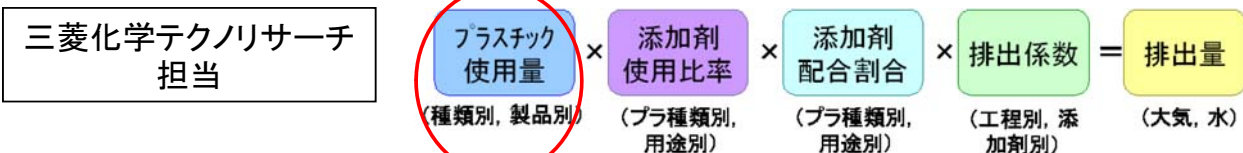
プラスチック添加剤用途の物質について、製造段階のみならず、消費、廃棄段階も含めて排出寄与が大きいライフサイクル段階として、成形加工と最終製品消費段階を特定した。

塩化ビニル樹脂のマテリアルフロー



右図のDEHPの推定排出量結果から、成形加工段階と最終製品消費段階に着目すべき。

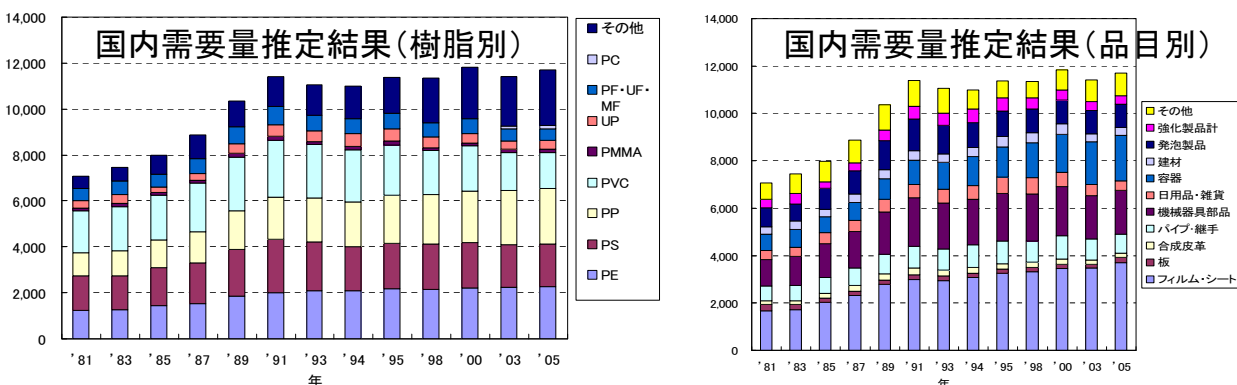
樹脂別+品目別のプラスチックの国内需要量推定



解析の必要性: 最終製品消費段階での排出量推定のためにはマテリアルフロー解析が必要であるが、樹脂に関する既存の統計データでは品目別の統計が不足している。

解析方法: 「プラスチック製品統計年報」(樹脂別&品目別、ただし従業員40人以上)をベースとして、「工業統計」(樹脂別、従業員4人以上)でデータ補正し、化学工業統計年報出荷量データ等で補った。

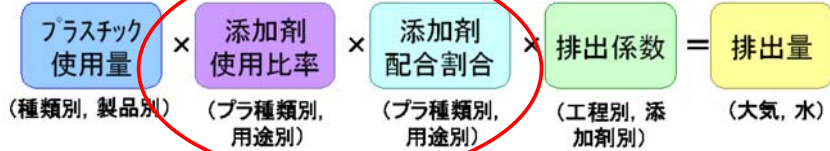
解析結果: 既存研究にはない樹脂別と品目別の両方の国内需要量データをそろえることができ、樹脂およびプラスチック添加剤のマテリアルフロー解析が可能となった。



樹脂別のプラスチック添加剤需要量推定

公開

三菱化学テクノロジー
担当

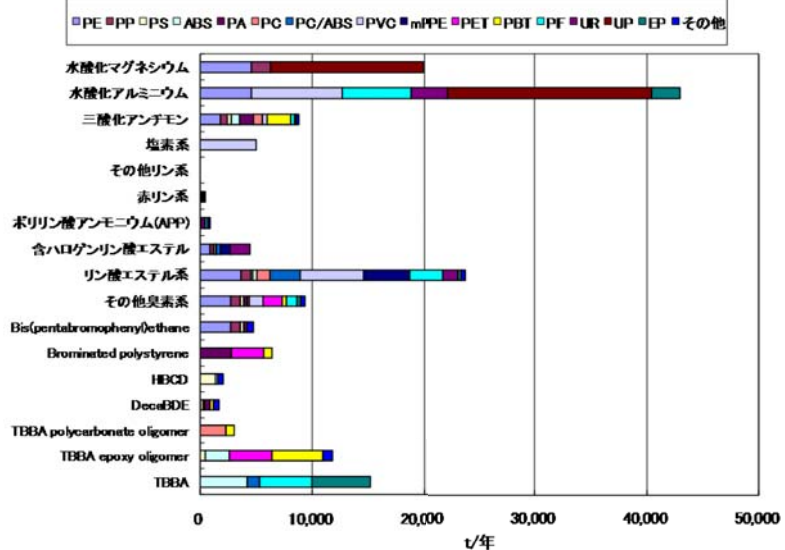


難燃剤の国内需要推定量(樹脂別、2005年度)

解析の必要性:プラスチック添加剤について、マテリアルフロー解析のための国内需要量データを得たい。

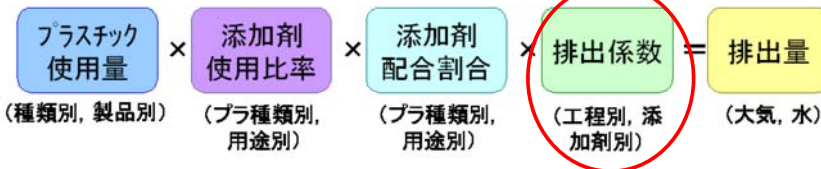
解析方法:難燃剤の国内需要量を樹脂別に分類し、既存統計量に合致するように添加剤の使用比率と配合割合を調整した

解析結果:既存研究にはない樹脂別の難燃剤の国内需要量を右図のように推定した。



プラスチック添加剤の排出量推定式の構築

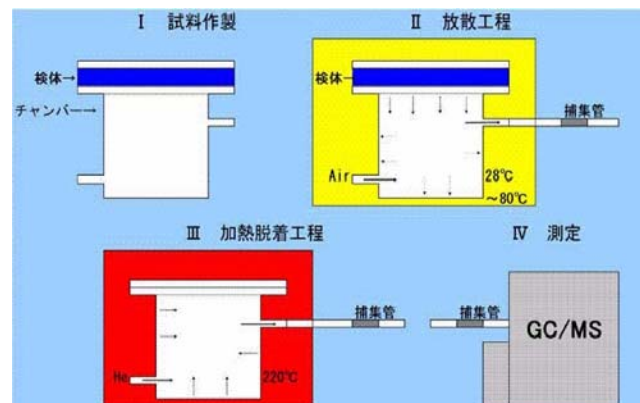
公開



解析の必要性:理論にもとづいた排出量推定式の構築が望まれる。また、その検証には、実際のプラスチック製品からの放散量測定が必要である。

解析方法:可塑剤等のプラスチック添加剤は、通常のチャンバー試験において金属性チャンバー内に吸着し、かつ分解するため、放散量の測定がきわめて困難である。そこで、新しい分析方法であるJIS A 1904(マイクロチャンバー法、2008年)によって、放散後のチャンバー内の加熱脱着も簡易に行った。

本体径: 82 mm
高さ: 120 mm
容積: 630 mL
材質: ガラス製

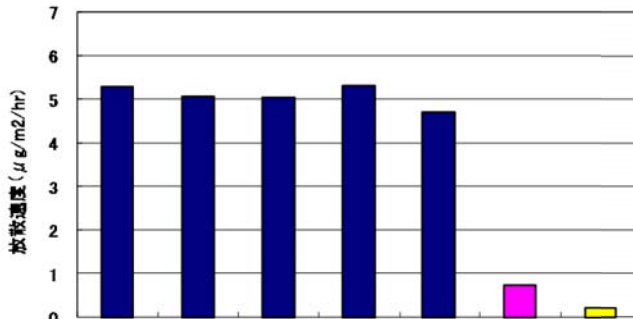


プラスチック製品の可塑剤放散量試験結果

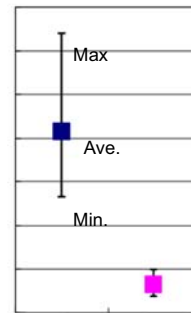
プラスチック製品板厚と可塑剤濃度は放散速度に影響を与えない

塩ビ製品からの可塑剤の放散量試験の結果
(板厚と濃度をパラメータとした場合)

試験サンプルによる放散速度の結果



製品サンプル(フィルム、壁材など)による放散速度の結果



可塑剤	板厚(mm)	部数
DEHP-1	0.5	30
DEHP-2	0.5	60
DEHP-3	0.5	90
DEHP-4	1.0	60
DEHP-5	2.0	60
DNP-1	0.5	61.2
DDP-1	0.5	67.2

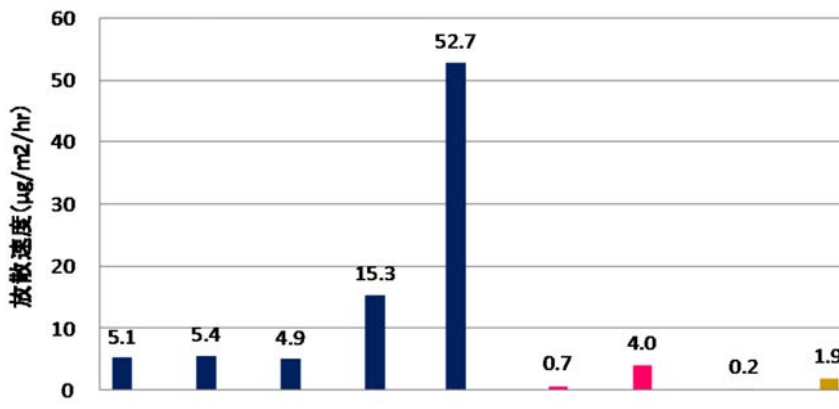
DEHP n=26
DNP n=10
(日本ビニル工業会提供)

- 放散工程での放散量は検出下限値未満で、その後の加熱脱着工程での放散量が大部分であった。
- 試験サンプルの放散速度の値は、製品サンプルの結果の範囲内に入っており、試験結果は妥当。
- プラスチック製品の板厚、可塑剤の配合割合は主要なパラメータではない。

プラスチック製品の可塑剤放散量試験結果(2)

プラスチック製品の使用温度で放散速度が大きく変化する

可塑剤の放散速度実測値と推定値との比較
(温度と流量をパラメータとした場合)



可塑剤	入口流量(mL/min)	試験温度(°C)
DEHP-2	20	28
DEHP-2	40	28
DEHP-2	60	28
DEHP-2	20	40
DEHP-2	20	60
DNP-1	20	28
DNP-1	20	40
DIDP-1	20	28
DIDP-1	20	40

- 入口流量(20mL/minで2時間に一回の換気の意味)を変えても放散速度はあまり変化せず。
- 温度が高くなると物質の蒸気圧が上昇するため、放散速度も上昇する。

試験結果を理論で検証して排出量推定式の構築へ

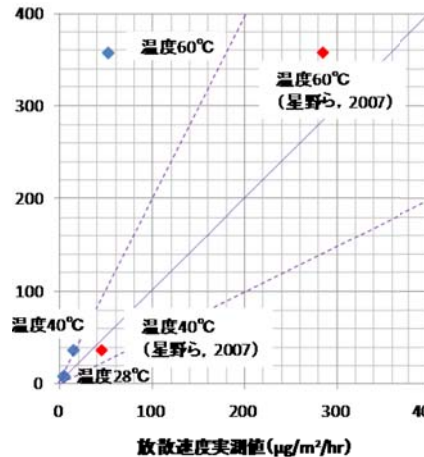
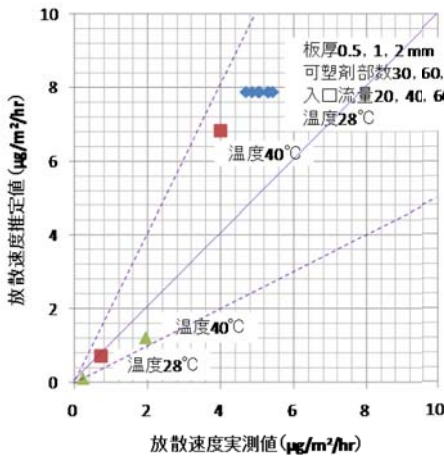
公開

拡散理論にもとづいた理論式
(Arnold 1944)

$$E = \frac{PM}{RT} A y^* \left(\frac{D}{\pi \times t_d} \right)^{1/2}$$

y^*	=	飽和状態における各可塑剤のモル分率
D	=	大気中の気体の拡散率、 $3.77 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
A	=	排出面積、 0.005278 m^2 (拡散試験での条件)
t_d	=	拡散が発生する時間、10秒と設定
E	=	可塑剤の放散速度、g/s
P	=	大気圧、1 atm
M	=	各可塑剤の分子量、g/mol
R	=	気体定数、 $0.08205 \text{ atm L/mol/K}$
T_o	=	温度、K

可塑剤の放散速度実測値と推定値との比較



➤放散速度の推定値は実測値のほぼ1/2~2倍の範囲内に入っており、拡散理論に基づく放散速度推定式を可塑剤に適用することは妥当と判断した。

➤今年度は難燃剤の放散量試験を実施して検証を行い、上式のパラメータや係数について検討を加えて、各種プラスチック添加剤に適用する排出量推定式を構築する。

2.3 排出シナリオ文書(ESD)の作成

公開

➤目次を作成し、物質の概要、代替の動向、工程の概要、マクロフロー推計等について記述を完了した。

➤今年度は、構築する排出量推定式に基づいて、マテリアルフローの説明の部分と、排出量推定の主要なパラメータの説明及び排出係数の説明の部分を追加記述する。

➤全体の構成を整えて、ESDを完成する。

1. 目的と構成
2. 洗浄剤/プラスチック添加剤の概要
用途、生産・需要量、代替状況、製品寿命、PRTR報告値など
3. 工程の概要
4. マテリアルフロー
生産、使用、廃棄段階のフローのデータ一覧
5. 排出量推定式と排出係数
排出量推定式の提示、パラメータ説明、排出係数の一覧

3. 最終目標に対する達成状況

公開

最終目標	達成に向けた課題	達成の見込み
(全体として)		○
5つの用途群の化学物質を対象とした排出係数推算式を導出するとともに、ESDを策定し、公開する。	溶剤・溶媒、金属類及び家庭用製品の3用途群について、 洗浄剤とプラスチック添加剤と異なる特性をもとに、解析のアプローチを検討 する必要がある。	○ 溶剤・溶媒、金属類及び家庭用製品の3用途群について、それら用途群の持つ、洗浄剤やプラスチック添加剤と異なる特性(物性、工程特性等)を排出量と関連づけ、3用途群の化学物質に係る排出係数推算式を導出して、ESDを策定し、公開する
これらのESDで推定された排出量は、既存及び新たに開発した 環境動態モデルと環境モニタリング濃度データを用いて検証 し、妥当性を確認する。	溶剤・溶媒、金属類及び家庭用製品の3用途群について、 洗浄剤とプラスチック添加剤と同様の方法での検証 を行う予定である。しかし、 金属類については既存研究でのモデル検証が不十分な状況 であるので、ケーススタディとして実地での検証を行う必要がある。	○ 環境動態モデルによる推定環境中濃度と実測値との比較検証を行い、排出量推定手法を見直す。また、金属類についてはケーススタディにおいて、通常は バックグラウンドと見なされる発生源についても排出量を推定することで、モデル検証 を行う。以上から、排出量を求めるESDの精度を高める。

特許、論文、外部発表等の件数(内訳)

公開

区分 年度	特許出願			論文		その他外部 発表(学会 発表等)
	国内	外国	PCT 出願	査読付き	その他	
平成19年度	0	0	0	0	0	0
平成20年度	0	0	0	0	2	0
平成21年度	0	0	0	0	0	0
計	0	0	0	0	2	0